

纳米 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ 的制备及摩擦学性能

徐向伟 丁士文

(河北大学化学与环境科学学院,保定 071002)

摘要 采用中和沉淀法合成了球型、粒径分布均匀的纳米硼酸钙润滑油添加剂,利用 XRD、SEM 对其结构组成和表面形貌进行了表征。将添加剂样品均匀分散在润滑油中得到成品油,静置观察考查了润滑油的分散性和稳定性。利用重负荷车辆与工业齿轮油中试验检验了润滑油的的润滑性能。结果表明,纳米硼酸钙添加剂具有良好的分散性、稳定性和抗磨减摩性能。

关键词 纳米 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ 表面改性 润滑油添加剂 超声辅助

中图法分类号 TH117.1; **文献标志码** A

随着社会的发展,现代机械设备向高速、高载荷、高温等方向发展,这就对设备的润滑状况要求越来越苛刻。此时润滑油膜就难以承担全部载荷,相当一部分载荷要由摩擦表面直接承担,这样设备常常处于边界润滑状态。相应地,必须引入新型高性能润滑油添加剂来改善其使用性能^[1]。然而,传统添加剂大多含有 S、P、Cl 等元素,并依靠这些活性元素生成熔点高、摩擦系数低的摩擦反应膜来达到减摩抗磨作用;但是这些添加剂不仅在制备和使用过程中对环境造成污染,而且所含的活性元素可导致汽车尾气减排所用的三元催化剂中毒^[2]。近年的研究发现,硼酸盐润滑油添加剂具有良好的抗磨及减摩性能,优良的热氧化稳定性能、防腐蚀性能、密封适应性,而且无毒无味,有一定的生物降解性等特点,而被广泛用于齿轮润滑,表现出了极大的节能降耗和环境保护潜力^[3-7]。本文作者采用简单可行的中和化学沉淀法制备出油酸修饰的纳米 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ 添加剂,并考察了纳米添加剂在润滑油中的分散稳定性和作为润滑油添加剂的抗摩擦性能。

1 实验部分

1.1 油酸表面改性的纳米 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ 添加剂的制备

按照化学计量比分别将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和硼酸分散溶解在水中,在搅拌下将二者混合,室温下反应 100 min 后再加入含一定量石油醚的油酸。充分反应一定时间后,静置使油相和水相分离,取上层包含白色沉淀的油相,在烘箱中烘干,得到油酸表面改性的硼酸钙纳米粒子。未经油酸修饰的制备步骤同上,唯一不同点是未加入表面改性剂油酸。

1.2 含纳米硼酸钙润滑油的制备

在水浴超声下,将添加剂样品与润滑油按照一定比例混合,再加入一定量的表面改性剂 CTAB,不断超声并且搅拌下直至块状添加剂均匀分散在润滑油中。静置观察纳米添加剂在润滑油中的分散性能。

1.3 表面改性纳米 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ 添加剂的表征

样品物相表征采用 D8-ADVANCE X 射线衍射仪(德国布鲁克)进行,设置扫描条件为: $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源;起始角度 $\sim 20^\circ$;停止角度 $\sim 45^\circ$;扫描速度 ~ 0.06 ;管电压 ~ 40 kV;管电流 ~ 40 mA;样品表面形貌表征采用 JSM-7500F 冷场发射扫描电子显微镜(日本电子)进行。

2011 年 8 月 2 日收到,9 月 1 日修改

第一作者简介:徐向伟(1986—),男,河北大学硕士研究生,研究方向:无机纳米材料。

1.4 摩擦学性能测定

所用基础油为 GL—5 车辆齿轮油,将制备的油酸修饰纳米微粒添加到基础油中,经超声波分散制成成品油后,考察其摩擦磨损性能。

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 图谱分析

图 1 为未经油酸修饰产品在 100 ℃ 和 800 ℃ 煅烧下的 XRD 谱图。其中图(a)、(b)同为未经油酸修饰产品的衍射图谱,不同点是(a)在 100 ℃ 烘干所得到的;图(b)为样品在 800 ℃ 煅烧所得到的衍射图谱。由图 1 中 (a), (b) 可以看出,样品在 100 ℃ 烘干时未出现明显的衍射峰,而在 800 ℃ 煅烧后出现了明显的衍射峰,与标准卡片对比,其衍射峰与 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ (PDF No. 15 - 0551) 完全吻合,而且没有其他杂质峰出现。由此我们可以推论,在 100 ℃ 烘干所生成的产物为 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ 非晶态的形式,即加入到润滑油中充当纳米添加剂的为无定型的 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ 。

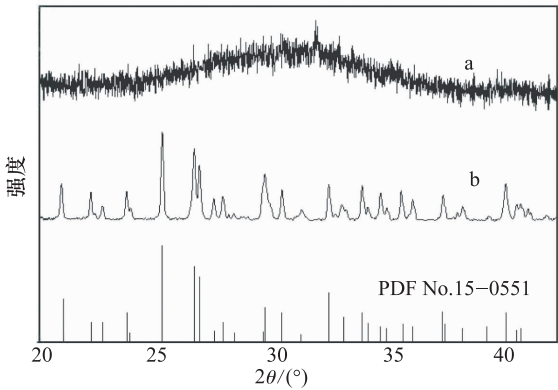


图 1 100 ℃ 烘干(a)和 800 ℃ 煅烧(b)未经油酸修饰产物的 XRD 谱图

2.2 样品的 SEM 图谱分析

图 2 是样品在 100 ℃ 烘干后的扫描电镜照片。从图 2 可以看出,100 ℃ 烘干纳米添加剂样品即加入到润滑油中的添加剂颗粒均匀分布,呈球形或类球形,平均粒径约为 50 nm。

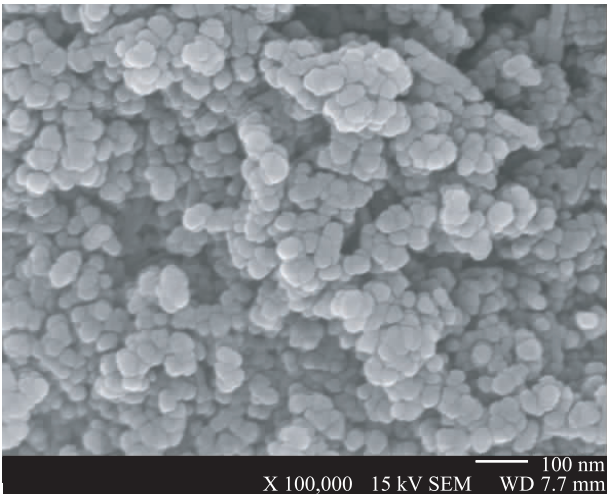


图 2 100 ℃ 烘干纳米添加剂样品的 SEM 图谱

2.3 纳米硼酸钙在润滑油中的稳定性

为考察制备工艺中所添加的 CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)对纳米硼酸钙在基础油中分散性和稳定性的影响,图 3 中是两种含有所制备纳米添加剂的润滑油在静置 60 天后的图片,图中(a)、(b)分别为 50 mL 润滑油加入到 200 mL 的烧杯中。其中 (a)在制备纳米添加剂过程中未添加 CTAB, (b)在制备过程中添加了表面改性剂 CTAB,可以明显看出在添加了 CTAB 所制备的润滑油(b)更为清澈透亮,说明其中纳米硼酸钙的分散更加均匀,而没有添加 CTAB 的润滑油(a)明显分为上下两层,说明其中的纳米硼酸钙分散性不好。而且经过 4 个月静止储存后,添加表面改性剂 CTAB 所制备的润滑油没有沉淀、浑浊的现象发生,分散性能依然良好。

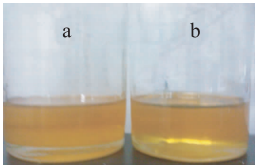


图 3 不添加 CTAB(a)与添加 CTAB(b)制备润滑油外观的对比

2.4 摩擦性能研究

在重负荷车辆与工业齿轮油中试验的结果显示,在 GL - 5 车辆齿轮油中加入用超声沉淀法所制备的纳米硼酸钙添加剂后,不但最大无卡咬负荷

(P_B)值提高 135 kg(1 323 N),且抗磨、减磨、抗氧化、防锈性以及密封材料适应性都较 S-P 型第三代齿轮油有了明显的提高和改善。

3 结论

- (1) 采用中和化学沉淀法制备了球型、粒径分布均匀的纳米硼酸钙润滑油添加剂。
- (2) 采用新的超声辅助成品润滑油的制备方法,加入表面改性剂 CTAB,得到了添加剂分散性及稳定性良好的成品油。
- (3) 新工艺所制备含纳米硼酸钙润滑油具有良好的分散性、稳定性,且表现出更好的抗磨减摩性能。

参 考 文 献

1 温诗铸,黄平. 摩擦学原理. 北京:清华大学出版社,2002

2 巩清叶,余来贵. 环境友好润滑剂及其添加剂的摩擦学研究现状. 润滑与密封,2000;5: 65—68

3 胡泽善,王立光,陈国需,等. 十二烷基硼酸锌的合成及其减摩性能研究. 摩擦学学报,2000;20(2): 150—152

4 Dong J X, Hu Z S. A study of the anti wear and friction-reducing properties of the lubricant additive, nanometer zinc borate. Tribology Internat, 1998;31(5): 219—223

5 李强,郝春成. 表面修饰纳米硼酸锌粒子的制备与摩擦学性能研究. 青岛科技大学学报(自然科学版),2006;27(1): 44—46

6 乔玉林,徐滨士,马世宁,等. 表面修饰硼酸盐润滑油添加剂的摩擦学性能. 摩擦学学报,1998;18(1): 26—32

7 Herndndez B A, Gonzdlez R, Felgueroso D, *et al.* Wear prevention behavior of nanoparticle suspension under extreme pressure conditions. Wear, 2007;263(7): 1568—1574

Preparation and Tribological Properties of Nano- $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$

XU Xiang-wei, DING Shi-wen

(Hebei University, College of Chemistry and Environmental Science, Baoding 071002, P. R. China)

[Abstract] The spherical calcium borate which was well-distributed nano-particles used as lubricating oil additives had been prepared by neutralization-precipitation method. The composition and surface morphology of samples were characterized by XRD and SEM. The refined oil was produced from a certain percentage of the sample dispersed in lubricating oil. The dispersion and stability of lubricants were characterized by standing observation. The performance of lubrication oil is examined by heavy-duty vehicles and industrial gear oil test. And the results show nano calcium borate additive had good dispersion, stability and anti-wear friction properties.

[Key words] nano- $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ surface modification lubricating oil additive ultrasonic assistance